

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-138095

(43)Date of publication of application : 14.05.2003

(51)Int.Cl.

C08L 57/00

C08F 8/00

C08L 29/04

C09J129/04

C09J157/00

(21)Application number : 2001-340719

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 06.11.2001

(72)Inventor : TANIMOTO SEIJI  
INOMATA NAOKIYO

## (54) WATER-BASED EMULSION AND ADHESIVE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a water-based emulsion which not only is excellent in shelf stability at a low temperature and resistance to boiling water but also gives a film excellent in solvent resistance, and an adhesive using the water-based emulsion.

SOLUTION: The water-based emulsion comprises a polymer, as a dispersoid, bearing one or more unsaturated monomer units selected among ethylenically unsaturated monomers and diene monomers, and a vinyl alcohol-based polymer, as a dispersing agent, containing 0.5-10 mole% of an ethylene unit, bearing an active hydrogen-containing functional group in the molecule and having a saponification degree of at least 70 mole%.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-138095

(P2003-138095A)

(43) 公開日 平成15年5月14日 (2003.5.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 L 57/00		C 0 8 L 57/00	4 J 0 0 2
C 0 8 F 8/00		C 0 8 F 8/00	4 J 0 4 0
C 0 8 L 29/04		C 0 8 L 29/04	S 4 J 1 0 0
C 0 9 J 129/04		C 0 9 J 129/04	
157/00		157/00	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-340719(P2001-340719)

(22) 出願日 平成13年11月6日 (2001.11.6)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 谷本 征司

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 猪俣 尚清

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性エマルジョンおよび接着剤

(57) 【要約】

【課題】 低温における放置安定性および耐煮沸水性に優れ、さらには皮膜の耐溶剤性にも優れる水性エマルジョンおよび該水性エマルジョンを用いた接着剤を提供すること。

【解決手段】 エチレン性不飽和単量体およびジエン系単量体から選ばれる一種あるいは二種以上の不飽和単量体単位を有する重合体を分散質とし、エチレン単位を0.5～10モル%含有し、さらに活性水素を含有する官能基を分子内に有する、けん化度が70モル%以上であるビニルアルコール系重合体を分散剤とする水性エマルジョン。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン性不飽和単量体およびジエン系単量体から選ばれる一種あるいは二種以上の不飽和単量体単位を有する重合体を分散質とし、エチレン単位を0.5～10モル%含有し、さらに活性水素を含有する官能基を分子内に有する、けん化度が70モル%以上であるビニルアルコール系重合体を分散剤とする水性エマルジョン。

【請求項2】 活性水素を含有する官能基が1級アミノ基および2級アミノ基から選ばれる少なくとも1種の官能基である請求項1記載の水性エマルジョン。

【請求項3】 活性水素を含有する官能基がアセトアセチル基である請求項1記載の水性エマルジョン。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の水性エマルジョンからなる接着剤。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低温における放置安定性および耐煮沸水性に優れ、さらには皮膜の耐溶剤性にも優れる水性エマルジョンおよび該水性エマルジョンを用いた接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリビニルアルコール（以下、PVAと略記することがある）はエチレン性不飽和単量体、特に酢酸ビニルに代表されるビニルエステル系単量体の乳化重合用保護コロイドとして広く用いられており、これを保護コロイドとして用いて乳化重合して得られるビニルエステル系水性エマルジョンは紙用、木工用およびプラスチック用などの各種接着剤、含浸紙用および不織製品用などの各種バインダー、混和剤、打継ぎ材、塗料、紙加工および繊維加工などの分野で広く用いられている。このような水性エマルジョンは、PVA系重合体のけん化度を調整することにより、一般的に粘度が低く、ニュートニアン流動に近い粘性を有し、比較的耐水性の良好なものから、一般的に粘度が高く、比較的エマルジョン粘度の温度依存性が小さいものが得られることから、種々の用途に賞用されてきた。木工用接着剤としては、より高粘度のエマルジョンが好ましく、いわゆる部分けん化PVAを保護コロイドとしたビニルエステル系水性エマルジョンが広く用いられている。部分けん化PVAを保護コロイドとしたビニルエステル系水性エマルジョンは、低温安定性に優れ、高粘度のものが得やすい反面、耐水性に劣る問題点を有している。一方、完全けん化PVAを保護コロイドとしたビニルエステル系水性エマルジョンは、耐水性に優れるものの、低温安定性に劣る問題点を有している。このような状況の中で、エチレン単位を含有するビニルアルコール系重合体が提案（特開平11-21529号公報、特開平11-21380号公報、特開平10-226774号公報等）され、耐水性と低温放置安定性が大幅に改善され

た。しかしながら、この提案による耐水性向上は、ビニルアルコール系重合体の結晶性によるものであり、耐煮沸水性を必要とする接着用途では性能が不足するのが現状であった。一方、架橋により耐水性を向上させる目的で、分子内に1級アミノ基あるいは2級アミノ基を導入したビニルアルコール系重合体（特開平10-36440号公報）、分子内にアセトアセチル基を導入したビニルアルコール系重合体（特開平10-287786号公報）、分子内にジアセトンアクリルアミド基を導入したビニルアルコール系重合体（特開平10-330572号公報）などが提案されたが、耐水接着力が向上するものの、より耐煮沸水性に優れる完全けん化品では低温での安定性が不足するため、その用途が限定されるのが現状であった。また、低温での安定性を保持するために部分けん化品を用いた場合、皮膜の耐溶剤性が不足し、溶剤系の塗料などを塗布した場合に外観を損ねるといった問題点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、低温における放置安定性および耐煮沸水性に優れ、さらには皮膜の耐溶剤性にも優れる水性エマルジョンおよび該水性エマルジョンを用いた接着剤を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有する水性エマルジョンおよび接着剤を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、エチレン性不飽和単量体およびジエン系単量体から選ばれる一種あるいは二種以上の不飽和単量体単位を有する重合体を分散質とし、エチレン単位を0.5～10モル%含有し、さらに活性水素を含有する官能基を分子内に有する、けん化度が70モル%以上であるビニルアルコール系重合体を分散剤とする水性エマルジョンが上記目的を満足するものであることを見出した。また、該水性エマルジョンからなる接着剤が上記目的を満足するものであることを見出し本発明を完成させるに至った。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明に用いられるエチレン単位を0.5～10モル%含有し、さらに活性水素を含有する官能基を分子内に有する、けん化度が70モル%以上であるビニルアルコール系重合体の製造方法としてはエチレン単位と、分子内に活性水素を含有する官能基を有するビニルアルコール系重合体であれば特に制限はない。分子内に活性水素を含有する官能基も特に制限されないが、1級アミノ基、2級アミノ基、アセトアセチル基、ジアセトンアクリルアミド基が挙げられ、好ましくは1級アミノ基、2級アミノ基、アセトアセチル基が用いられる。例えば、エチレン単位と1級または2級アミノ基を有するビニルアルコール系重合体の場合、（1）1級アミノ基または2級アミノ基を有するエチレン性不

飽和単量体（N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩など）または加水分解等により1級アミノ基または2級アミノ基を生成しうる官能基を有するエチレン性不飽和単量体と、酢酸ビニル等のビニルエステル類をエチレン加圧下に共重合させた後、鹼化する方法や、

（2）アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基を有する単量体と酢酸ビニル等のビニルエステル類をエチレン加圧下に共重合して得た重合体の側鎖のエポキシ基に、アミノ基を有するメルカプタンをNaOH等を触媒として付加反応させた後、鹼化する方法や、（3）従来公知のエチレン変性ポリビニルアルコールの水酸基と反応しうる官能基を分子内に有し、かつ、1級あるいは2級アミノ基を有する化合物をビニルアルコール系重合体に反応させる方法等によって得られる。また、エチレン単位およびアセトアセチル基を有するビニルアルコール系重合体の場合、通常、従来公知のエチレン変性ポリビニルアルコールにジゲテンを付加させることによる後反応で得られる。さらに、エチレン加圧下、ジアセトンアクリルアミドを共重合することでジアセトンアクリルアミド基を有するビニルアルコール系重合体得られる。

【0006】また、ここで、ビニルエステルとしては、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビバリン酸ビニルなどが挙げられるが、一般に酢酸ビニルが好ましく用いられる。

【0007】また、該ビニルアルコール系重合体は本発明の効果を損なわない範囲で共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合したものでも良い。このようなエチレン性不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、（無水）マレイン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、トリメチル（3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル）-アンモニウムクロリド、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、N-ビニルピロリドンなどが挙げられる。また、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸などのチオール化合物の存在下で、酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体をエチレン加圧下に重合し、それをけん化することによって得られる末端変性物も用いることができる。

【0008】本発明に用いるエチレン単位を0.5～10モル%含有し、さらに活性水素を含有する官能基を分子内に有する、けん化度が70モル%以上であるビニルアルコール系重合体（以下、活性水素基含有エチレン変性PVAと略記する場合がある）のけん化度は、70モル%以上であることが必要であり、好ましくは、80モル%以上であり、より好ましくは85モル%以上であ

る。けん化度が70モル%未満の場合には、得られる水性エマルジョンの耐煮沸水性が低下する懸念が生じる。該ビニルアルコール系重合体の重合度は特に制限されないが、通常100～8000の範囲のものが用いられ、300～3000がより好ましく用いられる。重合度があまり低すぎると、得られる水性エマルジョンの耐溶剤性が低下する懸念がある。また、分子内にエチレン単位を0.5～10モル%、および活性水素を含有する官能基を含有することは重要で、両者を含有することにより、とくに皮膜にした場合の耐溶剤性に優れた、さらに耐煮沸水性、低温における放置安定性に優れた水性エマルジョンを得ることができる。活性水素を含有する官能基の含有量は特に制限されないが、通常、活性水素を含有する官能基をもつ単量体単位を0.1～10モル%含有する。好ましくは0.2～8モル%、より好ましくは0.3～6モル%である。

【0009】本発明の水性エマルジョンの分散質を構成するエチレン性不飽和単量体およびジエン系単量体から選ばれる少なくとも一種の単量体単位としては、エチレン、プロピレン、イソブチレンなどのオレフィン、塩化ビニル、フッ化ビニル、ビニリデンクロリド、ビニリデンフルオリドなどのハロゲン化オレフィン、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ビバリン酸ビニルなどのビニルエステル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチルなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルなどのメタクリル酸エステル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルおよびこれらの四級化物、さらには、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩などのアクリルアミド系単量体、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-スチレンスルホン酸およびナトリウム、カリウム塩などのスチレン系単量体、その他N-ビニルピロリドンなど、また、ブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどのジエン系単量体、さらに、ジビニルベンゼン、テトラアリロキシエタン、N,N'-メチレンビス-アクリルアミド、2,2-ビス（4-アクリロキシポリエトキシフェニル）プロパン、1,3-ブチレンジグリコールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサレンジグリコールジアクリレート、ジエチレンジグリコールジアクリレート、トリエチレンジグリコールジアクリレート、テトラエチレンジグリコールジアクリレート、ポリエチレンジグリコールジア

クリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、アリルメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、メタクリル酸アルミニウム、メタクリル酸亜鉛、メタクリル酸カルシウム、メタクリル酸マグネシウム、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルクロレンジート、エチレングリコールジグリシジルエーテルアクリレートなどの多官能性単量体などが挙げられ、これらは単独あるいは二種以上混合して用いられる。

【0010】上記単量体の中でも、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ヒバリン酸ビニルなどのビニルエステル系単量体が好ましく、酢酸ビニルが特に好ましい。

【0011】本発明の水性エマルジョンの製法は特に制限されないが、例えば活性水素基含有エチレン変性PVAの水溶液を分散剤に用い、エチレン性不飽和単量体およびジェン系単量体から選ばれる少なくとも一種の単量体を一時又は連続的に添加し、アゾ系重合開始剤、過酸化水素、過硫酸アンモニウムおよび過硫酸カリウム等の過酸化水素系重合開始剤等の重合開始剤を添加し、乳化重合する方法が挙げられる。

【0012】活性水素基含有エチレン変性PVAの使用量については特に制限はないが、水性エマルジョンの分散質100重量部に対して通常1~15重量部、好ましくは2~13重量部、より好ましくは3~10重量部の範囲である。使用量が上記範囲にあるとき、耐煮沸水性、耐溶剤性が向上する。

【0013】本発明の水性エマルジョンおよび接着剤は、上記の方法で得られる水性エマルジョンをそのまま用いることができるが、必要があれば、本発明の効果を損なわない範囲で、従来公知の各種エマルジョンを添加して用いることができる。なお、本発明の水性エマルジョンにおける分散剤としては、前述の活性水素基含有エチレン変性PVAが用いられるが、必要に応じて、従来公知のアニオン性、ノニオン性あるいはカチオン性の界面活性剤や、ヒドロキシエチルセルロースを併用するこ

とができるし、また本発明の目的を損なわない範囲で活性水素基含有エチレン変性PVA以外のビニルアルコール系重合体を併用しても構わない。

【0014】本発明の水性エマルジョンおよび接着剤は、耐煮沸水性および低温における放置安定性、さらには皮膜の耐溶剤性に優れており、フラッシュパネル、集材材、ツキ板、合板加工用、合板二次加工用（練り合わせ）、一般木工、紙管、製袋等の接着剤、各種接着剤、含浸紙用、不織製品用のバインダー、混和剤、打継ぎ材、塗料、紙加工および繊維加工などの分野で好適に用いられる。

【0015】

【実施例】次に、実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下の実施例および比較例において「部」および「%」は、特に断らない限り重量基準を意味する。また、得られたエマルジョンの耐水性、放置安定性を、下記の要領で評価した。さらに、ビニルアルコール系重合体の重合度、けん化度はJISK 6726により測定した。

【0016】(エマルジョンの評価)

(1) 耐煮沸水接着力(カバ材の接着)

得られた水性エマルジョンをカバ材(桎目)に200g/m<sup>2</sup>塗布し、はりあわせて8kg/cm<sup>2</sup>の荷重で24時間圧縮し、その後、解圧し、20℃65%RH下で7日間養生した。この試験片を煮沸水中に4時間浸漬し、その後60℃の乾燥機中に16時間放置した後、再度煮沸水中に4時間浸漬し、20℃水で冷却後、ぬれたままの状態で圧縮せん断接着強度を測定した。

(2) 皮膜の耐溶剤性

得られた水性エマルジョンを20℃65%RH下で、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に流延し、7日間乾燥させて500μmの乾燥皮膜を得た。この皮膜を直径2.5cmに打ち抜き、それを試料としてアセトンに24時間浸漬した場合の、皮膜の吸液率、溶出率を求めた。

溶出率(%) :  $\{1 - (\text{浸漬後の皮膜絶乾重量} / \text{浸漬前の皮膜絶乾重量})\} \times 100$

吸液率(%) :  $(\text{浸漬後の皮膜吸液重量} / \text{浸漬前の皮膜絶乾重量}) \times 100$

\* 浸漬前の皮膜絶乾重量 :  $\text{浸漬前の皮膜重量(含水)} - (\text{浸漬前の皮膜重量(含水)} \times \text{皮膜含水率}(\%) / 100)$

\* 皮膜含水率 : 皮膜(20℃アセトンに浸漬するサンプルとは別のサンプル)を、105℃、4時間で絶乾し、皮膜の含水率をあらかじめ求める。

\* 浸漬後の皮膜絶乾重量 : 浸漬後の皮膜を105℃、4時間で絶乾した重量。

\* 浸漬後の皮膜吸液重量 : 浸漬後の皮膜をアセトンから引き上げた後、皮膜についてアセトンをガーゼで拭き取り秤量。

## (3) 放置安定性

エマルジョンを5℃で1か月間放置し、放置後の状態を観察した。評価結果を、○放置後も変化なし、△やや増粘が見られる、×ゲル化、で示す。

## 【0017】製造例1

攪拌機、窒素導入口、開始剤導入口を備えた5L加圧反応槽に酢酸ビニル2850g、アリルグリシジルエーテル77.4部、メタノール150gおよび酒石酸0.086gを仕込み、室温下に窒素ガスによるバブリングをしながら反応槽圧力を2.0MPaまで昇圧して10分間放置した後、放圧するという操作を3回繰り返して系中を窒素置換した。開始剤として2,2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)をメタノールに溶解した濃度0.1g/L溶液を調製し、窒素ガスによるバブリングを行って窒素置換した。次いで上記の重合槽内温を60℃に昇温し、エチレンを導入し、反応槽圧力を0.6MPaとした。次いで、上記の開始剤溶液30mlを注入し重合を開始した。重合中は重合温度を60℃に維持し、上記の開始剤溶液を用いて25.8ml/hで2,2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)を連続添加して重合を実施した。重合中の反応槽圧力は0.6MPaであった。4時間後に冷却して重合を停止した。このときの固形分濃度は35%であった。次いで、30℃減圧下にメタノールを時々添加しながら未反応酢酸ビニルモノマーの除去を行い、ポリ酢酸ビニルのメタノール溶液(濃度33%)を得た。得られたポリ酢酸ビニル溶液にメタノールを加えて濃度が25%となるように調整したポリ酢酸ビニルのメタノール溶液400g(溶液中のポリ酢酸ビニル100g)に、システイン塩酸塩40gと水酸化ナトリウム1部をメタノール100部に溶解したものを仕込んだ。攪拌しながら40℃で1時間反応させた後、11.6gのアルカリ溶液(NaOHの10%メタノール溶液)を添加してけん化を行った。アルカリ添加後約3分でゲル化したものを粉碎器にて粉碎し、1時間放置してけん化を進行させた後、酢酸メチル1000gを加えて残存するアルカリを中和した。フェノールフタレイン指示薬を用いて中和の終了を確認後、濾別して得られた白色固体のPVAにメタノール1000gを加えて室温で3時間放置洗浄した。上記洗浄操作を3回繰り返した後、遠心脱液して得られたPVAを乾燥機中70℃で2日間放置して乾燥PVA(PVA-1)を得た。得られたPVA(PVA-1)のけん化度(DH)は98モル%であった。また、重合後、未反応酢酸ビニルモノマーを除去して得られたポリ酢酸ビニルのメタノール溶液にアルカリモル比(アルカリのモル数/ポリ酢酸ビニル中の酢酸ビニル単位のモル数)が0.5となるようアルカリ溶液を添加して、ゲル化したものを粉碎し、60℃で5時間放置してけん化を進行させた後、メタノールによるソックスレー洗浄を3日間実施し、次いで80℃で3日間減圧

乾燥を行って精製PVAを得た。該PVAの平均重合度を常法のJIS K6726に準じて測定したところ1000であった。該精製PVAのエチレン単位の含有量、アミノ基(1級アミノ基)を有する単量体単位の含有量をNMR装置による測定から求めたところ、それぞれ3モル%、2.5モル%であった(PVA-1)。

## 【0018】製造例2

エチレン加圧下で酢酸ビニルをメタノール溶液中で重合後、けん化して得たエチレン変性PVA(エチレン単位含有量3モル%、重合度1000、けん化度98.5モル%)を80℃下において3時間、ジケテンを固気反応させ、アセトアセチル基を導入した。該PVAのアセトアセチル基単位の含有量をNMR装置による測定から求めたところ3モル%であった(PVA-2)。

## 【0019】製造例3

エチレン加圧下で酢酸ビニルをメタノール溶液中で重合後、けん化して得たエチレン変性PVA(エチレン単位含有量3モル%、重合度1000、けん化度90モル%)を80℃下において3時間、ジケテンを固気反応させ、アセトアセチル基を導入した。該PVAのアセトアセチル基単位の含有量をNMR装置による測定から求めたところ3モル%であった(PVA-3)。

## 【0020】比較製造例1

エチレン加圧下で酢酸ビニルをメタノール溶液中で重合後、けん化してエチレン変性PVA(エチレン単位含有量3モル%、重合度1000、けん化度90モル%)を得た(PVA-4)。

## 【0021】比較製造例2

無変性PVA(重合度1000、けん化度98.5モル%、(株)クラレ製PVA-110)にジケテンを固気反応させアセトアセチル基を5モル%導入した(PVA-5)。

## 【0022】実施例1

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口を備えた1リットルガラス製重合容器に、イオン交換水300g、PVA-1(アミノ基含有エチレン変性PVA;重合度1000、けん化度98.5モル%、エチレン単位含有量3モル%、1級アミノ基2.5モル%)26gを仕込み95℃で完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、200rpmで攪拌しながら、60℃に昇温した後、酒石酸の10%水溶液を4.4gおよび5%過酸化水素水3g(酢酸ビニルに対し、モル比で0.015)を一括添加後、酢酸ビニル26gを仕込み重合を開始した。重合開始30分後に初期重合終了を確認した。酒石酸の10%水溶液0.9gおよび5%過酸化水素水3gをショット添加後、酢酸ビニル234gを2時間にわたって連続的に添加し、重合を完結させた後、冷却した。その後、60メッシュのステンレス製金網を用い、ろ過した。以上の結果、固形分濃度48.1%のポリ酢酸ビニル系エマルジョンが得られた。この

エマルジョンの100重量部に対してジブチルフタレート7部を添加混合した。このエマルジョンの物性を前述の方法により測定した。結果を表1に示す。

【0023】実施例2、3、比較例1、2

実施例1においてPVA-1を用いる代わりに製造例2、3、比較製造例1、2で合成したPVA-2～PVA-5を用いた他は実施例1と同様にしてエマルジョンを得た。このエマルジョンの物性を併せて表1に示す。

【0024】比較例3

実施例1で用いたPVA-1を用いる代わりに無変性P

VA（重合度1000、けん化度98.5モル%、

\*

（株）クラレ製PVA-110）（PVA-6）を用いた他は実施例1と同様にしてエマルジョンを得た。このエマルジョンの物性を併せて表1に示す。

【0025】比較例4

実施例1で用いたPVA-1を用いる代わりに無変性PVA（重合度1000、けん化度88モル%、（株）クラレ製PVA-210）（PVA-7）を用いた他は実施例1と同様にしてエマルジョンを得た。このエマルジョンの物性を併せて表1に示す。

【0026】

【表1】

	PVA				耐煮沸水 接着力 kg/cm <sup>2</sup>	耐溶剤性		低温 安定性
		エチレン単 位 モル%	活性水素単位 モル%	DH モル%		吸液率 (%)	溶出率 (%)	
実施例1	PVA-1	3	アミノ基2.5	98	23	220	20	○
実施例2	PVA-2	3	アセトアセチル基3	98.5	25	210	18	○
実施例3	PVA-3	3	アセトアセチル基3	90	22	225	16	○
比較例1	PVA-4	3	0	90	10	270	30	○
比較例2	PVA-5	0	アセトアセチル基5	98.5	12	300	50	×
比較例3	PVA-6	0	0	98.5	1	310	60	×
比較例4	PVA-7	0	0	88	0	540	70	○

【0027】

【発明の効果】本発明の水性エマルジョンおよび接着剤は、耐煮沸水性、耐溶剤性に優れ、さらに低温における放置安定性に優れており、フラッシュパネル、集成材、ツキ板、合板加工用、合板二次加工用（練り合わせ）、※

※一般木工、紙管、製袋等の接着剤、各種接着剤、含浸紙用、不織製品用のバインダー、混和剤、打継ぎ材、塗料、紙加工および繊維加工などの分野で好適に用いられる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BB02W BB11W BB18W BC02W  
BC09W BC12W BD03W BD10W  
BD13W BD14W BE03X BF01W  
BF02W BG01W BG03W BG04W  
BG05W BG06W BG07W BG13W  
BJ00W BL01W BL02W GJ01  
HA07  
4J040 CA031 DA021 DA141 DB031  
DC021 DC091 DD032 DE011  
DE021 DF011 DF031 DF061  
DF091 JA03 KA38 LA07  
LA08  
4J100 AA02Q AD02P AE18R AG04P  
AM14R BA10H BA14H BA16H  
BA29H BA51H BA56R BC54R  
HA09 HA56 HA61 HB14 JA00  
JA03



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成16年12月24日(2004.12.24)

【公開番号】特開2003-138095(P2003-138095A)

【公開日】平成15年5月14日(2003.5.14)

【出願番号】特願2001-340719(P2001-340719)

【国際特許分類第7版】

C 0 8 L 57/00

C 0 8 F 8/00

C 0 8 L 29/04

C 0 9 J 129/04

C 0 9 J 157/00

【F I】

C 0 8 L 57/00

C 0 8 F 8/00

C 0 8 L 29/04

S

C 0 9 J 129/04

C 0 9 J 157/00

【手続補正書】

【提出日】平成16年1月27日(2004.1.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

(エマルジョンの評価)

(1) 耐煮沸水接着力(カバ材の接着)

得られた水性エマルジョンをカバ材(桎目)に $200\text{ g/m}^2$ 塗布し、はりあわせて $8\text{ kg/cm}^2$ の荷重で24時間圧縮し、その後、解圧し、 $20^\circ\text{C}$ 65%RH下で7日間養生した。この試験片を煮沸水中に4時間浸漬し、その後 $60^\circ\text{C}$ の乾燥機中に16時間放置した後、再度煮沸水中に4時間浸漬し、 $20^\circ\text{C}$ 水で冷却後、ぬれたままの状態ですべてせん断接着強度を測定した。

(2) 皮膜の耐溶剤性

得られた水性エマルジョンを $20^\circ\text{C}$ 65%RH下で、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に流延し、7日間乾燥させて $500\mu\text{m}$ の乾燥皮膜を得た。この皮膜を直径 $2.5\text{ cm}$ に打ち抜き、それを試料としてアセトンに24時間浸漬した場合の、皮膜の吸液率、溶出率を求めた。

溶出率(%)： $\{1 - (\text{浸漬後の皮膜絶乾重量} / \text{浸漬前の皮膜絶乾重量})\} \times 100$

吸液率(%)： $(\text{浸漬後の皮膜吸液重量} / \text{浸漬前の皮膜絶乾重量}) \times 100$

\*浸漬前の皮膜絶乾重量： $\text{浸漬前の皮膜重量(含水)} - (\text{浸漬前の皮膜重量(含水)} \times \text{皮膜含水率}(\%) / 100)$

\*皮膜含水率：皮膜( $20^\circ\text{C}$ アセトンに浸漬するサンプルとは別のサンプル)を、 $105^\circ\text{C}$ 、4時間で絶乾し、皮膜の含水率をあらかじめ求める。

\*浸漬後の皮膜絶乾重量：浸漬後の皮膜を $105^\circ\text{C}$ 、4時間で絶乾した重量。

\*浸漬後の皮膜吸液重量：浸漬後の皮膜をアセトンから引き上げた後、皮膜についたアセトンをガーゼで拭き取り秤量。

(3) 低温安定性

エマルジョンを5℃で1か月間放置し、放置後の状態を観察した。評価結果を、○放置後も変化なし、△やや増粘が見られる、×ゲル化、で示す。